第42卷 第 期
2022年 月

桂林电子科技大学学报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 42, No.
. 2022

溅射功率对 Ag-TiN 涂层微观组织、耐磨性能影响研究

田庆庆，徐晋勇，李　铜，高　波

（桂林电子科技大学 机电工程学院，广西 桂林　541004）

摘　要：采用直流磁控溅射技术，研究不同功率(60、110、150 W)下，在钛合金基材上制备的 Ag-TiN 陶瓷涂层的微观结构及性能。分别利用扫描电子显微镜、X 射线能谱分析和 X 射线衍射分析涂层表面、截面的形貌与组织成分。采用往复摩擦磨损试验机测试涂层的耐磨损能力。结果表明，在三组功率下试样涂层厚度分别为 2.941、3.625、5.023 μm，表面 Ag 的质量分数分别为 50.97%、70.42%、91.25%，表面主要物相是 Ag、TiN 与 TiO_2；随着功率的增大，涂层表面晶粒体积减小、涂层更加均匀致密；Ag 颗粒从涂层中扩散到表面，充当润滑物，降低涂层的摩擦系数，110 W 制备的样品摩擦系数降低 31%；在载荷 10 N 和 20 N 下磨损试验中，涂层表面磨损量减少 33%，耐磨损性能比基体材料分别提高了 1.41 倍和 1.31 倍。制备的 Ag-TiN 涂层有效改善了钛合金表面微观结构，提高了涂层耐磨性能。在 110 W 溅射功率下制备的涂层微观组织良好，摩擦系数较低，耐磨性最佳。

关键词：磁控溅射；钛合金；Ag-TiN 陶瓷层；微观组织；耐磨性

中图分类号：TG178.2；TG146.23　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673-808X(2022)00-0000-00

The effect of different sputtering power on the microstructure and wear resistance of Ag-TiN ceramic coating

TIAN Qingqing, XU Jinyong, LI Tong, GAO Bo

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin, GuangXi 541004, China)

Abstract: The microstructure and properties of Ag-TiN ceramic coatings were studied by DC magnetron sputtering at different power (60 W, 110 W and 150 W). Scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction were used to analyze the morphology and microstructure of the coating surface and cross section. The wear resistance of the coating was analyzed by reciprocating friction and wear tester. The results show that the coating thickness of the sample is 2.941 under three groups of power、3.625、5.023 μm. The weight percent of Ag on the surface is 50.97 wt%, 70.42 wt% and 91.25 wt%, and the main phases on the surface are Ag、TiN and TiO_2; With the power increases, the grain size of the coating decreases and the coating becomes more uniform and compact; Ag particles diffuse from the coating to the surface and act as lubricant, which reduces the friction coefficient of the ceramic coating. The friction coefficient of the sample decreases by 31% at 110 W sputtering power; In the wear test under 10 N and 20 N load, the wear loss of the coating surface is reduced by more than 33%, and the properties are increased by 1.41 and 1.31 times compared with the base material. The Ag-TiN coating can effectively improve the surface microstructure and wear resistance of titanium alloy. Comprehensive analysis shows that the microstructure of the coating prepared at 110 W sputtering power is good, the friction coefficient is low, and the wear resistance is the best.

Key words: magnetron sputtering; titanium alloy; Ag-TiN ceramic coating; microstructure; wear resistance

复合涂层材料融合了不同材料的特性，如耐磨性、抗菌性、高硬度、耐高温等，可改善单一涂层在某些方面的性能缺陷[1-3]，在很多领域逐渐取代单一涂层材料。银(Ag)元素具有广谱抗菌性，对革兰氏和

收稿日期：2021-03-18

通信作者：高波，男，助理研究员，研究方向为金属材料表面改性、机械工程及其产业化。E-mail：guetgaobo@163.com

引文格式：田庆庆，徐晋勇，李铜，等. 溅射功率对 Ag-TiN 涂层微观组织、耐磨性能影响研究[J]. 桂林电子科技大学学报，2022，42()：

大肠杆菌等都有效[4-6]；氮化钛(TiN)涂层具有化学稳定性好、硬度高、耐磨性好、生物相容性好等突出特点[7-9]。医用钛合金(如 Ti6Al4V)广泛应用于生物体植入物，但因其耐磨损性能较弱、不具备抗菌性等引起的生物感染问题层出不穷[10-12]，成为困扰医学界的难题。赖颖真[13]、DU[14]、LENIS[15]、方思懿[16]等采用磁控溅射技术，分别在 Ti 及钛合金表面制备 TiN-Ag 复合涂层，研究复合涂层的抗菌性能、耐磨损性能及对钛合金基体材料残余应力方面的影响，尝试通过 Ag-TiN 复合涂层作为 Ti6Al4V 表面的保护层，结合 Ag 抗菌性能与 TiN 耐磨损性能，以解决植入材料引起的感染问题，获得了一些成果。但溅射功率对 TiN-Ag 复合涂层耐磨性能的影响，目前研究较少。

采用直流磁控溅射技术，在钛合金(Ti6Al4V)材料表面制备 Ag-TiN 复合陶瓷层，研究不同溅射功率对 Ag-TiN 复合涂层微观组织结构及耐磨性能的影响。

1 实验方法

1.1 陶瓷涂层制备

采用真空纳米涂层制备系统，样品台尺寸 ϕ75 mm，极限真空度 8×10^{-4} Pa，靶材固定台 ϕ50.8 mm。基体材料选用 TC4 钛合金材料(60 mm×80 mm×3 mm)，各成分质量分数：铁(Fe)≤0.30，碳(C)≤0.10，氮(N)≤0.05，氢(H)≤0.015，氧(O)≤0.20，铝(Al)5.5 ～ 6.8，钒(V)3.5 ～ 4.5，其余为 Ti。材料强度 1.012 GPa，密度 4.51 g·cm^{-3}。靶材选用高纯度 Ti、Ag、TiN 材料，尺寸 ϕ50 mm×4 mm，纯度均大于 99.99%。

基体材料的处理：分别用 400#、800#、1200#、1500#和 2000#型号水磨砂纸对钛合金表面进行打磨，抛光机抛光至镜面；超声波清洗 15 min，清洗液为丙酮、酒精和去离子水组成的混合溶液，以除去试样表面的指纹、灰垢等污染物；取出样品，风干备用[17]。

为增强 Ag-TiN 陶瓷涂层在钛合金表面的附着力，首先在钛合金基体表面预制一层 Ti 过渡层[18]，然后采用 Ag 与 TiN 双靶材共溅，在过渡层表面制备 Ag-TiN 陶瓷涂层。Ti 过渡层制备工艺参数：溅射功率 150 W，溅射时间 20 min，工作气压 0.6 Pa。Ag-TiN 复合涂层制备工艺参数，其中 X4 为 TiN 涂层工艺参数，如表 1 所示。

表 1 Ag-TiN 复合涂层磁控溅射参数

编号	工作气/Pa	溅射功率/W	溅射时间/min
$X1$	0.6	60	80
$X2$	0.6	110	80
$X3$	0.6	150	80
$X4$	0.6	150	80

1.2 材料表征

采用 Quanta FEG 450 扫描电子显微镜，观察涂层厚度、晶粒微观组织；采用 X 射线能量色散光谱对涂层成分进行定量分析；采用 Brukeer-aXs-D8 型 X 射线衍射仪分析表面物质的物相[19-20]。

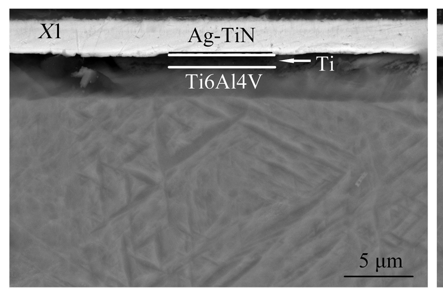
1.3 性能测试

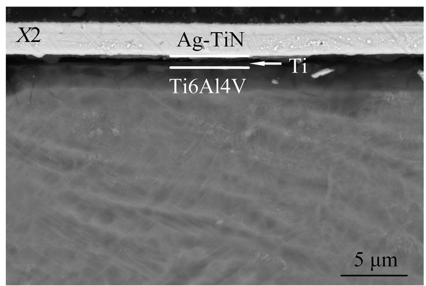
分别在载荷为 10、20 N 作用下，使用 HSR-2M 型高速往复摩擦磨损试验机对已处理样品 $X1$、$X2$、$X3$、$X4$、未处理样品进行往复摩擦磨损实验，加载时间 10 min、主轴转速 200 rad/min、往复长度 3 mm。

2 结果与分析

2.1 微观形貌与成分分析

不同功率下制备的试样截面微观形貌，如图 1 所示。由图 1 可知，溅射功率不同，Ag-TiN 复合涂层的厚度也不一样，且随着功率的提高，涂层厚度逐渐增加。测得 $X1$、$X2$、$X3$ 试样的涂层厚度分别为 2.941、3.625、5.023 μm，中间过渡涂层(图 1 中白色层与灰色层之间颜色较为暗淡的部分)厚度约 0.5 μm。Ag-TiN 涂层、Ti 过渡层和基体间彼此之间基本没有出现缝隙间隔及剥落现象，整个涂层具有良好的多层叠加结。





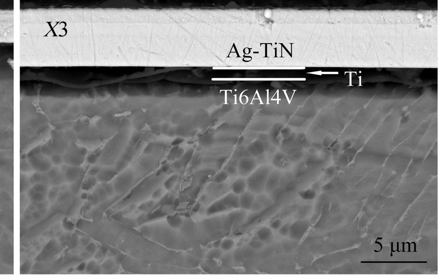


图 1 样品截面微观形貌图

EDS 检测结果如图 2 所示,质量百分比如表 2 所示。由图 2 可知,所有试样涂层均含有 Ti、Ag、N 元素,说明在基体表面成功制备出 Ag-TiN 复合涂层。由表 2 可知,在样品 *X*1、*X*2、*X*3 中,Ag 的质量分数分别 50.97%、70.42%、91.25%,且随着溅射功率的提高,Ag 含量不断增大,而 Ti 与 N 的含量则不断减少,这是由于随着功率的增大,更多的 Ag 颗粒扩散到涂层表面。此外,样品成分中含有微量的 O、V 和 Al 元素,则是由于在靶材元素溅射到基体过程中,部分原子从基体表面逸出来并随着靶材分子一起沉积到基体表面。

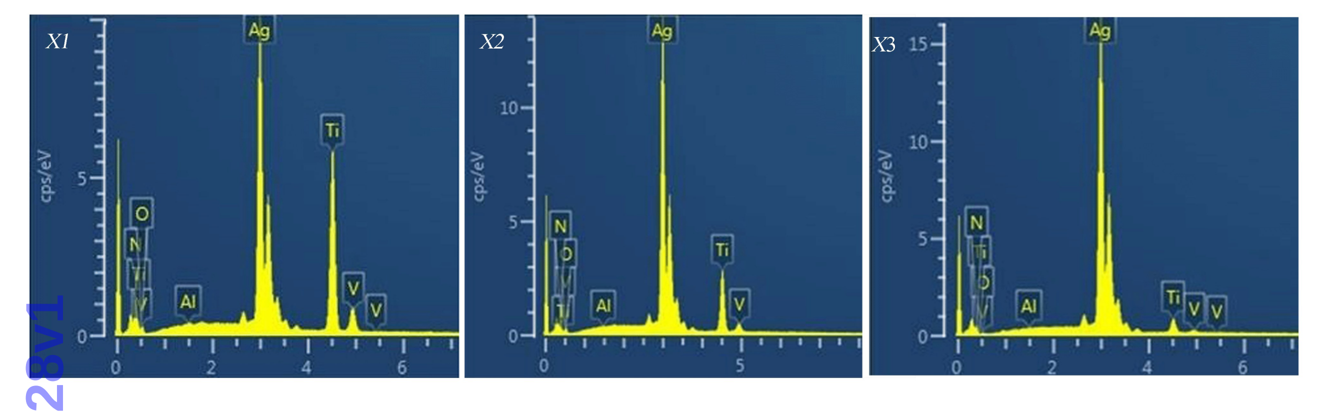


图 2　涂层能谱分析

表 2　不同样品表面主要成分　%

编号	成分含量	Ag	Ti	N	O	V	Al
*X*1	%	50.97	25.25	19.88	3.64	0.20	0.06
*X*2	%	70.42	12.47	13.43	3.64	0.09	0.01
*X*3	%	91.25	3.62	4.26	0.72	0.09	0.07

2.2　涂层微观分析

在 2 000 倍和 10 000 倍的扫描电镜下,*X*1、*X*2、*X*3 样品的 Ag-TiN 复合涂层表面形貌与晶粒尺寸,如图 3 所示。由图 3 可知,样品 X1 有明显的条纹与沟痕,Ag-TiN 晶粒为长条形;样品 X2 涂层沟痕较浅,且能看到晶粒堆积的现象,说明表面晶粒被细化;样品 X3 表面则是完全看不到条纹与沟痕,晶粒的位置与均匀度清晰可见。

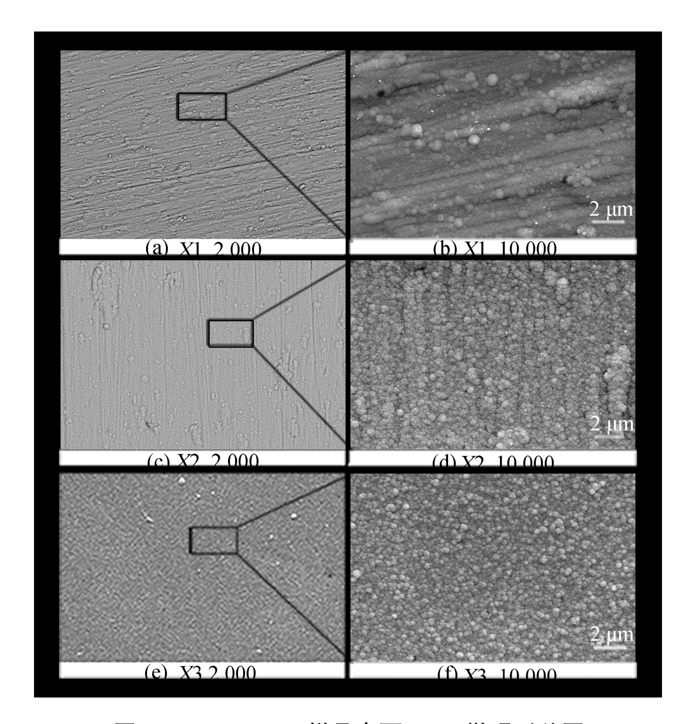


图 3　*X*1、*X*2、*X*3 样品表面 SEM 微观形貌图

2.3　表面物相分析

图 4 为样品 *X*1、*X*2、*X*3 涂层表面 XRD 图谱。由图 4 可知,*X*1、*X*2、*X*3 样品薄膜表面成分主要为 Ag 和 TiN,说明在基体表面存在 Ag-TiN 复合涂层。此外,样品表面含有少量的 TiO_2,这是由于在钛靶材溅射过程中,基体溅射出的少量氧气与钛原子发生了氧化反应。样品 *X*1,*X*2,*X*3 在 Ag(111)和 TiN(111)处的衍射峰值显示越来越强,说明 Ag 含量的提高增大了面心立方 TiN(111)、TiN(200)的晶面择优取[22]。

2.4　耐磨性能分析

摩擦系数是判定材料摩擦学性能的主要因素之一,在同等条件下,摩擦副摩擦系数越小,则材料的耐磨损性能越好。

试样 *X*1、*X*2、*X*3、*X*4、Ti6Al4V 基体材料分别在 10、20 N 载荷摩擦系数与时间关系曲线,如图 5(a)、(b)所示。由图 5(a)可知,在 10 N 载荷下,*X*4(TiN)样品的摩擦系数最大为 0.92,基体材料的摩擦系数为 0.71,样品 *X*1、*X*2、*X*3 的摩擦系数分别为 0.49、0.42、0.67;由图 5(b)可知,在 20 N 载荷作用下,*X*4 样品的摩擦系数为 0.89,基体材料的摩擦系

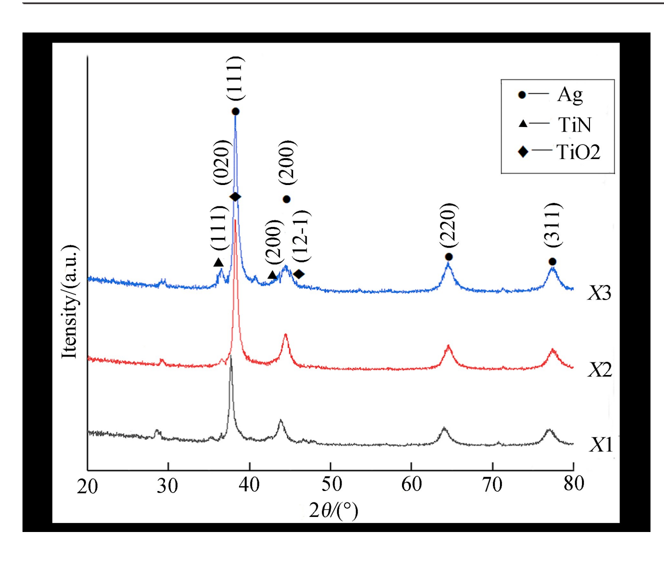
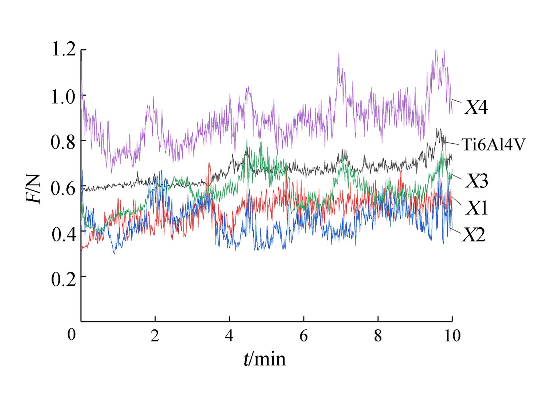


图 4 $X1$、$X2$、$X3$ 样品 XRD 图谱

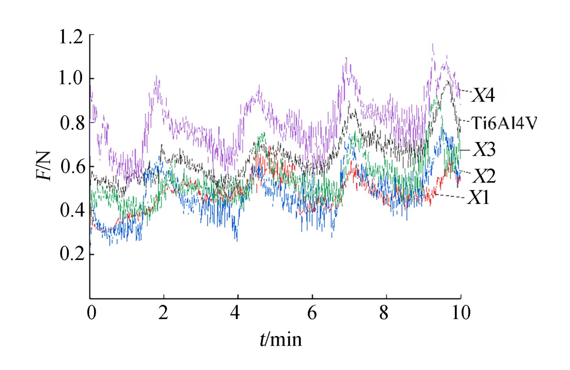
数为 0.81，试样 $X1$、$X2$、$X3$ 的摩擦系数分别为 0.57、0.56、0.71。在 10 N 和 20 N 载荷的作用下，含有 Ag-TiN 复合涂层的 $X1$，$X2$，$X3$ 样品，其摩擦系数均低于 TiN 涂层和无涂层的 Ti6Al4V 基体，说明 Ag 的加入在一定程度上降低表面摩擦系数。

另外，样品 X2 比 X1 的摩擦系数小，这是由于随着表面 Ag 含量的增加，涂层表面晶粒组织得到改善，表面变得平整均匀而致密，表面粗糙度大幅下降。但样品 X3 的摩擦系数大于样品 X2，这是因为随着银含量的进一步增加，表面涂层的硬度下降，摩擦系数反而增加。

$X1$、$X2$、$X3$、$X4$ 样品在 10 N 载荷作用下的磨痕形貌，如图 7 所示。测量各试样在 10 N 载荷下摩擦磨损试验前后的重量，可得 Ti6Al4V 基体的磨损



(a)10 N载荷摩擦系数与时间关系曲线



(b)20 N载荷摩擦系数与时间关系曲线

图 5 基体材料分别在 10 N、20 N 载荷摩擦系数与时间的关系

量最大为 3.6 mg，$X4$ 样品涂层的磨损量最小为 1.3 mg，$X1$、$X2$、X3 样品的磨损量相近，$X1$ 样品的磨损量为 2.9 mg，$X2$ 样品的磨损量为 2.4 mg，$X3$ 样品的磨损量为 2.4 mg。综上可知，样品 $X1$，$X2$，$X3$ 相比于基材的磨损量均有所降低，说明耐磨损性能都有所提高，但是相比样品 $X4$(TiN 镀层)的耐磨损性能仍存在较大差距。这说明 Ag 的掺入会增大涂层磨损量，但降低了涂层的摩擦系数，改善了基体的耐磨性。

Ag-TiN 薄膜耐磨损性能的提高主要由 2 方面因素造成，一方面基体表面高硬度和高强度的 TiN 涂层增强了耐磨损性能，这也是耐磨损性能提高的主要原因；另一方面银颗粒的掺入也能够在一定程度上提高表面陶瓷涂层的耐磨性能。银颗粒作用机制包括：1)银离子接触到钛合金后与涂层表面原子发生连续碰撞，形成大量位错、空位团、间隙原子等缺陷，产生强化效果，进而应提高了耐磨抗力；2)在摩擦过程中，由于剪切力和机械热的作用，薄膜中存在的纳米 Ag 颗粒向摩擦界面扩散形成大的尺寸 Ag 颗粒，在摩擦过程中形成的“棒状物磨屑”充当润滑物，避免了摩擦副直接接触涂层，从而减少摩擦作用[23]。

3 结束语

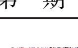
1)利用磁控溅射技术，采用不同功率(60 W、110 W、150 W)在钛合金表面制备了均匀致密的 Ag-TiN 复合涂层，钛合金表面涂层 Ag 质量分数分别为 50.97%，70.42%，91.25%。

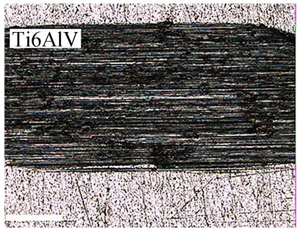
2)Ag 颗粒的掺入，阻碍 TiN 晶界向周边扩展，限制氮化钛的尺寸，从而细化晶粒，降低涂层粗糙度，减小摩擦系数，且 Ag 含量越高，表面晶粒越小。

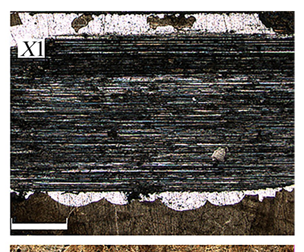
3)通过摩擦磨损试验，发现制备了 Ag-TiN 复合涂层的钛合金都比无涂层的钛合金有较低的摩擦系数和较少的磨损量，说明材料的耐磨损性能得到提高。其中溅射功率为 110 W 的复合涂层比另外几组样品摩擦系数低，耐摩擦磨损性能较优。

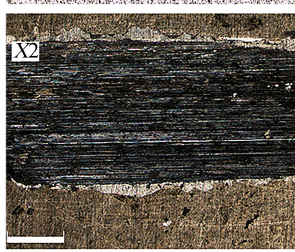
参考文献：

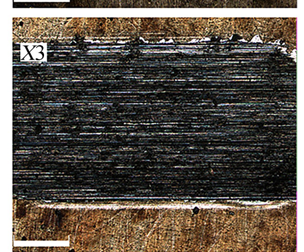
[1] 平学龙，符寒光，孙淑婷. 激光熔覆制备硬质颗粒增强











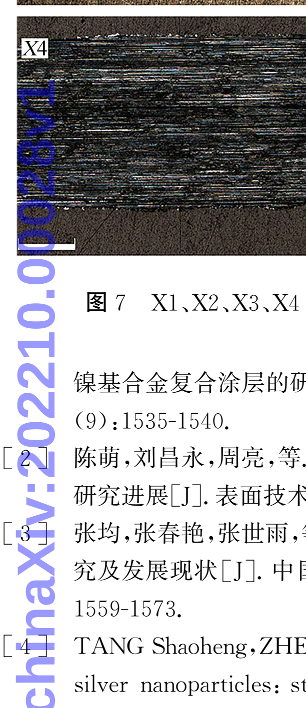


图 7 X1、X2、X3、X4 样品与基体磨痕形貌图

镍基合金复合涂层的研究进展[J]. 材料导报,2019,33(9):1535-1540.

[2] 陈萌,刘昌永,周亮,等. 等离子喷涂氧化铝基复合涂层研究进展[J]. 表面技术,2017,46(11):241-247.

[3] 张均,张春艳,张世雨,等. 医用镁基 HA 复合涂层的研究及发展现状[J]. 中国有色金属学报,2020,30(7):1559-1573.

[4] TANG Shaoheng,ZHENG Jie. Antibacterial activity of silver nanoparticles: structural effects[J]. Advanced Healthcare Materials,2018,7(13):1701503.

[5] FENG Anni,CAO Jiankang,WEI Junying,et al. Facile synthesis of silver nanoparticles with high antibacterial activity[J]. Materials,2018,11(12):2498.

[6] 王易,丁泽良,周泉,等. Ag 的掺入对 MTa_2O_5 多层复合涂层的微观结构、耐蚀性和抗菌性能的影响[J]. 包装学报,2019,11(6):31-37.

[7] ZHAO Chunlei,ZHU Yebiao,YUAN Zhiwei. Structure and tribocorrosion behavior of Ti/TiN multilayer coatings in simulated body fluid by arc ion plating[J]. Surface and Coatings Technology,2020,403(12):126399.

[8] 黄烛丹,张晨思. TC4 钛合金表面激光原位反应制备 TiN 涂层及性能研究[J]. 内燃机与配件,2020,(7):122-123.

[9] LI Bowen,LIU Quan,CHEN Minghui,et al. Ruinduced microstructural change in ion-plated TiN coating and its tribological properties[J]. Surface and Coatings Technology,2018,354:175-183.

[10] CHOUIRFA H,BOULOUSSA H,MIGONNEY Veroniq-ue,et al. Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications[J]. Acta Biomaterialia,2019,83:37-54.

[11] SANDOMIERSKI M,BUCHWALD T,STRZEMIECKA B,et al. Modification of Ti6Al4V surface by diazoniu-m compounds[J]. Spectrochimica Acta Part Amolecul-ar and Biomolecular Spectroscopy,2018,191:27-35.

[12] 田甜,董海成,田小亭,等. 氧化钛-银复合涂层的制备及其性能研究[J]. 稀有金属材料与工程,2016,45(8):2098-2103.

[13] 赖颖真,周麟,陈江. TiN/Ag 复合抗菌涂层与微沟槽形貌对 HGFs 的生物相容性和抗菌性能研究[J]. 实用口腔医学杂志,2019,35(6):800-804.

[14] DU DongXing,LIU DaoXin,ZHANG Xiaohua,et al. Frett-ing fatigue behaviors and surface integrity of Ag-TiN soft solid lubricating films on titanium alloy[J]. Applied Surface Science,2019,488:269-276.

[15] LENIS J A,BEJARANO G,RICO P,et al. Development of multilayer HydroXyapatite-Ag/TiN-Ti coatings dep-osited by radio frequency magnetron sputtering with potential application in the biomedical field[J]. Surface and Coatings Technology,2019,377:124856.

[16] 方思懿,方明,李翔. 用于骨科植入体的纳米银/氧化钛纳米管复合抗菌涂层[J]. 材料科学与工程学报,2020,38(3):363-369+408.

[17] 傅耀坤,王成磊,郑英,等. 铝合金表面激光熔覆 Re+Ni60 电化学腐蚀性能研究[J]. 桂林电子科技大学学报,2019,39(3):236-241.

[18] 周永,孔翠翠,李晓伟,等. Ti/Al 过渡层对共掺杂类金刚石薄膜性能的影响[J]. 表面技术,2019,48(1):268-275.

[19] 王芙云. 采用 X 射线衍射法分析耐火材料中非晶相含量[J]. 耐火与石灰,2020,45(6):35-38.

[20] 文波,张佳彬,戎茂华,等. 稀土 Nd-Si 合金的微观组织结构[J]. 桂林电子科技大学学报,2020,40(1):82-86.

[21] DANG Chaoqun,LI Jinlong,WANG Yue,et al. Influence of Ag contents on structure and tribological properties of TiSiN-Ag nanocomposite coatings on Ti-6Al-4V[J]. Applied Surface Science,2017,394:613-624.

[22] 王泽勇,冯长杰,师超,等. 微量不同 Ag 含量 TiAlAgN-TiSiN 复合涂层微观结构及磨损性能的研究[J]. 功能材料,2020,51(7):7074-7082.

[23] 王基月,张晓莹,刘德平. 机器关节用 APS 制备 MoS_2/Ag 基涂层的组织和摩擦性能分析[J]. 真空科学与技术学报,2020,40(8):741-744.

编辑: